

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-171054

(43)Date of publication of application : 24.07.1991

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

(21)Application number : 01-311213

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1989

(72)Inventor : MUTO NARIAKI
KATSUKAWA MASAHIITO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent occurrence of an inferior image by using polycarbonate as the binder resin of a photosensitive layer and heat treating said layer to raise the glass transition point to $\geq 65^{\circ}$ C or using the polycarbonate resin low in molecular weight having a viscosity average molecular weight of not above a specified value.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive body is obtained by forming on a conductive substrate the photosensitive layer having a glass transition point of $\geq 65^{\circ}$ C and containing as the binder resin the polycarbonate, or the polycarbonate having a viscosity average molecular weight of $\leq 22,500$ is used for the photosensitive layer, thus permitting the obtained photosensitive layer to be enhanced in hardness and increased in density by raising the glass transition point or enhanced in flexibility and increased in density by using the low-molecular weight binder resin, accordingly, not to cause depressions or if any, to be easily restored to the initial state, and to prevent occurrence of an inferior image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NO. 100-100000-100000

NO. 100-100000-100000

NO. 100-100000-100000

NO. 100-100000-100000

NO. 100-100000-100000

NO. 100-100000-100000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-171054

⑬ Int. Cl.
G 03 G 5/05

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6906-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-311213

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

⑱ 発 明 者 武 藤 成 昭 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑲ 発 明 者 勝 川 雅 人 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会
社内

⑳ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

㉑ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性基材上に結着樹脂としてポリカーボネートを含む感光層が形成された電子写真感光体において、上記感光層のガラス転移温度が65℃以上であることを特徴とする電子写真感光体。

2. 導電性基材上に感光層が形成された感光体において、上記感光層が、粘度平均分子量22500以下のポリカーボネートを含むことを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、電子写真感光体に関し、より詳しくは、良好な複写画像が得られる電子写真感光体に関する。

<従来の技術と考案が解決しようとする課題>

近年、カールソンプロセスを利用した複写機等その画像形成装置を用いて、複写画像を形成することが広く行われている。このカールソンプロセスは、コロナ放電により感光体を均一に帯電させる帯電工程と、帯電した感光体に原稿像を露光し、原稿像に対応した静電潜像を形成する露光工程と、静電潜像をトナーを含む現像剤で現像し、トナー像を形成する現像工程と、トナー像を紙などの基材に転写する転写工程と、基材に転写されたトナー像を定着させる定着工程と、転写工程の後、感光層上に残留するトナーを除去するクリーニング工程とを基本工程として含んでいる。

上記クリーニング工程においては、種々のクリーニング方法が使用されているが、機構が簡易で且つトナー除去能力が高く、しかも小型で安価であることから、ブレード方式が一般に採用されている。このブレード方式は、ウレタンゴム等からなるブレードを感光体表面に当接し、感光体表面に残留したトナーを除去するものであり、ブレードの感光体に対する当接法としては、第1図に示

すようなカウンター当接や、第2図に示すような順方向当接等が挙げられる。

また、近年上記画像形成装置における感光体としては、導電性基材上にセレンを蒸着したセレン感光体に比べて材料の選択幅が広く、生産性に優れ、機能設計の自由度が大きな有機感光体が広く採用されている。上記有機感光体においては、光照射により電荷を発生する電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する電荷輸送材料とを含有する感光層、例えば電荷発生材料と電荷輸送材料と結着樹脂とを含有する単層型感光層や、上記電荷発生材料を含有する電荷発生層と、電荷輸送材料と結着樹脂とを含有する電荷輸送層とが積層された積層型感光層を備えた機能分離型電子写真用感光体が提案されている。

一方、上記有機感光層の硬度は、強くなってきているが、今だ十分ではない。したがって、上記ブレード方式で感光層表面に残留したトナーを除去する場合、ブレードが感光層に対して機械的に強く当たるため、この感光層にブレードが長時間

感光層のガラス転移温度を上げることにより、その硬度が上がったり、あるいは感光層の密度が高くなったりし、一方、低分子の結着樹脂を用いて形成することにより、感光層の柔軟性が高まったり、あるいは密度が高くなったりするため、感光体にブレードが強く圧接しても、へこみが生じないか、あるいは容易に元に復元してしまうと推測される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の感光層は、必要な各成分を含有する各層用の塗布液を調製し、これら塗布液を、所望の層構成を形成し得るように、各層毎に順次導電性基材上に塗布する。そして、適宜の条件で上記塗布液を乾燥固化させるための熱処理を行い、感光層のガラス転移温度を65℃以上とすることにより、へこみ等のブレード傷が生じ難い感光層を形成することができる。

上記感光層の熱処理は110℃より高い温度で30分以上行い、そのガラス転移温度を65℃以上とすることが、感光層に十分な硬度を付与する

に当接した場合や、上記感光体の温度が上昇した場合は、上記感光層のブレードと当接した部分にへこみ等のブレード傷が生じる。このへこみ部分は、上記帯電工程において帯電しないため、複写画像に白スジが生じ、画像不良が発生するという問題があった。

本発明は、上記問題に臨みてなされたものであって、クリーニング工程にブレード方式を用いた場合でも画像不良が発生しない電子写真感光体を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段および作用>

本発明の電子写真感光体は、導電性基材上に結着樹脂としてポリカーボネートを含有する感光層が形成された電子写真感光体であって、上記感光層のガラス転移温度が65℃以上であることを特徴とする。

また、別の本発明の電子写真感光体は、感光層が、粘度平均分子量22500以下のポリカーボネートを含有してなることを特徴とする。

上記構成の本発明の電子写真感光体においては、

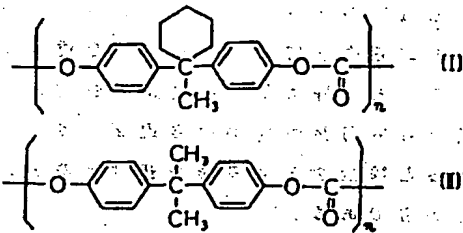
上から好ましい。

感光層は、有機材料、または有機材料と無機材料との複合材料からなる下記構成のものが使用できる。

- ① 結着樹脂中に電荷発生材料と電荷輸送材料とを含有する単層型の有機感光層。
- ② 結着樹脂中に電荷発生材料を含有する電荷発生層と、結着樹脂中に電荷輸送材料を含有する電荷輸送層とからなる積層型の有機感光層。
- ③ 半導体材料からなる電荷発生層と、上記有機の電荷輸送層とが積層された複合型の感光層。

また、上記結着樹脂として、粘度平均分子量22500以下のポリカーボネートを用いることにより、へこみ等のブレード傷が生じ難い感光層を形成することができる。

結着樹脂としてのポリカーボネートとしては、下記一般式(I)で表されるビスフェノールZ型のポリカーボネートが利用できるほか、下記一般式(II)で表される、通常のビスフェノールA型のポリカーボネート等を使用することもできる。



また、上記ポリカーボネートには、当該感光層に悪影響を与えない範囲で、他の結着樹脂を併用することもできる。上記他の結着樹脂としては、例えば熱硬化性シリコーン樹脂；エポキシ樹脂；ウレタン樹脂；硬化性アクリル樹脂；アルキッド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；シアリルフタレート樹脂；フェノール樹脂；尿素樹脂；ベンゾグアミン樹脂；メラミン樹脂；スチレン系重合体；アクリル系重合体；スチレン-アクリル系共重合体；ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニル；飽和ポリエステル；ポリアミド；熱可塑

性、上記メタルフリーフタロシアニンおよび／またはチタニルフタロシアニンがより好ましく用いられる。

上記電荷発生材料は、それぞれ単独で用いられる他、複数を併用しても良い。

上記単層型または積層型の有機感光層や、複合型の感光層における電荷輸送層中に含まれる電荷輸送材料としては、例えばテトラシアノエチレン；2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物；ジニトロアントラセン等のニトロ化合物；無水コハク酸；無水マレイン酸；ジブromo無水マレイン酸；トリフェニルメタン系化合物；2, 5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物；9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のステリル系化合物；ポリ-N-ビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物；1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物；4, 4', 4'-トリス(N, N-ジ-

性ウレタン樹脂；ポリアリレート；ポリスルホン；ケトン樹脂；ポリビニルブチラール；ポリエーテル等が挙げられる。

上記、単層型または積層型の上記感光層における電荷発生層に使用される、有機または無機電荷発生材料としては、例えば α -Se、 α -As、Se、 α -Se As Te等のアモルファスカルコゲン化合物やアモルファスシリコン(α -Si)等の半導体材料の粉末；ZnO、CdS等のII-VI族微結晶；ビリウム塩；アゾ系化合物；ビスアゾ系化合物；フタロシアニン系化合物；アンサンロン系化合物；ペリレン系化合物；インジゴ系化合物；トリフェニルメタン系化合物；スレン系化合物；トルイジン系化合物；ピラゾリン系化合物；キナクリドン系化合物；ピロロピロール系化合物が例示される。そして、上記例示の化合物の中でも、フタロシアニン系化合物に属する、 α 型、 β 型、 γ 型など種々の結晶型を有するアルミニウムフタロシアニン、銅フタロシアニン、メタルフリーフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等が好ましく用いられ、

フェニルアミノ)トリフェニルアミン等のアミン誘導体；1, 1'-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 3-ブタジエン等の共役不飽和化合物；4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物；インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物；縮合多環族化合物が例示される。上記電荷輸送材料も単独で、あるいは、複数を併用して用いることができる。なお、上記電荷輸送材料の中でも、前記ポリ-N-ビニルカルバゾール等の光導電性を有する高分子材料は、感光層の結着樹脂としても使用することができる。

また、前記単層型または積層型の有機感光層、複合型感光層における電荷輸送層などの層には、前記増感剤、フルオレン系化合物、酸化防止剤、

紫外線吸収剤等の劣化防止剤、可塑剤などの添加剤を含有させることができる。

単層型の有機感光層における、結着樹脂100重量部に対する電荷発生材料の含有割合は、2～200重量部の範囲内、特に3～150重量部の範囲内であることが好ましく、一方、結着樹脂100重量部に対する電荷輸送材料の含有割合は、40～200重量部の範囲内、特に50～100重量部の範囲内であることが好ましい。電荷発生材料が2重量部未満、または、電荷輸送材料が40重量部未満では、感光体の感度が不十分になったり残留電位が大きくなったりするからであり、電荷発生材料が20重量部を超え、または、電荷輸送材料が200重量部を超えると、感光体の耐摩耗性が十分に得られなくなるからである。

上記単層型感光層は、適宜の厚みに形成できるが、通常は、10～50 μ 、特に15～25 μ の範囲内に形成されることが好ましい。

一方、積層型の有機感光層を構成する層のうち、電荷発生層における、結着樹脂100重量部に対

する電荷発生材料の含有割合は、5～500重量部の範囲内、特に10～250重量部の範囲内であることが好ましい。電荷発生材料が5重量部未満では電荷発生能が小さ過ぎ、500重量部を超えると隣接する他の層や基材との密着性が低下するからである。

上記電荷発生層の膜厚は、0.01～3 μ 、特に0.1～2 μ の範囲内であることが好ましい。

また、積層型の有機感光層および複合型感光層を構成する層のうち、電荷輸送層における、結着樹脂100重量部に対する電荷輸送材料の含有割合は、10～500重量部の範囲内、特に25～200重量部の範囲内であることが好ましい。電荷輸送材料が10重量部未満では電荷輸送能が十分でなく、500重量部を超えると電荷輸送層の機械的強度が低下するからである。

上記電荷輸送層の膜厚は、2～100 μ 、特に5～30 μ の範囲内であることが好ましい。

なお、上記塗布液の調製に際しては、使用される結着樹脂等の種類に応じて種々の溶剤を使用す

ることができる。上記溶剤としては、 α -ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド等、種々の溶剤が例示され、これらが一種または二種以上混合して用いられる。また、上記塗布液を調製する際、分散性、塗工性等を向上させるため、界面活性剤

やレベリング剤等を併用しても良い。

また、上記塗布液は従来慣用の方法、例えばミキサー、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、アトライター、超音波分散機等を用いて調製することができる。

なお、前記導電性基材と感光層との密着性を高めるため、導電性基材と感光層との間に下引き層を形成してもよい。該下引き層は、天然または合成高分子を含有する溶液を塗布し、乾燥後の膜厚が0.01～1 μ 程度になるように形成される。また、導電性基材と感光層との密着性を高めるため、導電性基材は、シランカップリング剤、チタニウムカップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。さらには、前記感光層を保護するため、感光層上に表面保護層を形成してもよい。前記表面保護層は、前記種々の結着樹脂や、該結着樹脂、導電性微粉末、劣化防止剤等の添加剤との混合液を通常、乾燥後の膜厚0.1～10 μ 、好ましくは0.2～5 μ 程度に塗布することにより形成される。

<実施例>

以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

N, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシイミド8重量部、メタルフリーフタロシアニン0.6重量部、N-エチル-3-カルバゾリルアルデヒド-N, N'-ジフェニルヒドラゾン100重量部、ポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル)カーボネート(三菱瓦斯化学社製、商品名ポリカーボネートZ-300、平均分子量32500~30500)100重量部および所定量のテトラヒドロフランを、超音波分散機にて分散混合し、感光層用塗布液を得た。該感光層用塗布液を、アルマイト処理された直径78mm×長さ340mmのアルミニウム管上に塗布し、膜厚約20 μ mの感光層を形成し、130℃の温度で30分間熱処理して、電子写真感光体を形成した。

得られた感光層のガラス転移温度(T_g)を調

00、平均分子量22500~20500)を用いて感光層を形成し、110℃の温度で30分間熱処理したことのほかは、実施例1と同様にして電子写真感光体を形成した。

実施例 4

ポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル)カーボネート(三菱瓦斯化学社製、商品名ポリカーボネートZ-300、平均分子量32500)に代えて、ポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル)カーボネート(三菱瓦斯化学社製、商品名ポリカーボネートZ-200、平均分子量22500~20500)を用いたことのほかは、実施例1と同様にして、電子写真感光体を作成した。

評価試験

実施例1~4および比較例1で得た電子写真感光体について、第1図に示すようなカウンター当接により、感光体1にブレード2を1.1kgの圧力で圧接した状態で、40℃の環境下にて7日間保管した後、電子写真複写機(三田工業株式

製)で複写したところ、69℃であった。

実施例 2

感光層用塗布液を、120℃の温度で30分間熱処理したことのほかは、実施例1と同様にして感光層を形成し、電子写真感光体を形成した。

得られた感光層のガラス転移温度(T_g)を調べたところ、65℃であった。

比較例 1

感光層用塗布液を、110℃の温度で30分間熱処理したことのほかは、実施例1と同様にして感光層を形成し、電子写真感光体を形成した。

得られた感光層のガラス転移温度(T_g)を調べたところ、60℃であった。

実施例 3

ポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル)カーボネート(三菱瓦斯化学社製、商品名ポリカーボネートZ-300、平均分子量32500~30500)に代えて、ポリ(4, 4'-シクロヘキシリデンジフェニル)カーボネート(三菱瓦斯化学社製、商品名ポリカーボネートZ-2

00、平均分子量22500~20500)を用いて感光層を形成し、110℃の温度で30分間熱処理したことのほかは、実施例1と同様にして電子写真感光体を形成した。

また、上記各感光体表面にブレードによってつけられたへこみ(ブレード傷)の深さを、表面粗さ計(小坂研究所製、商品名Model SP-3H)を用いて、その深さを測定した。

以上の結果を第1表に示す。

第1表

	へこみの深さ (μ m)	白スジの 有無	T _g (℃)
実施例 1	≤ 1	無	69
実施例 2	≤ 1	無	65
比較例 1	1.8	有	60
実施例 3	≤ 1	無	60
実施例 4	≤ 1	無	69

第1表より、実施例3～4で得られた分子量の小さい(粘度平均分子量が22500以下)ポリカーボネート樹脂を含有する感光体は、ブレードによる傷も浅く、得られた複写物に白スジもなかったことがわかる。

また、比較例1で得られた分子量の小さい(粘度平均分子量が22500より大きい)ポリカーボネート樹脂を含有し、感光層のガラス転移温度が60℃である感光体は、ブレードによる傷が深く、また、得られた複写物は白スジが発生していたことがわかる。

一方、実施例1～2で得られた感光体は、分子量が大きい(粘度平均分子量22500より大きい)ポリカーボネート樹脂を含有しているにもかかわらず、感光層のガラス転移温度を65℃以上とすることで、実施例3～4で得られた感光体と同様にブレードによる傷も浅く、得られた複写物に白スジもなかったことがわかる。
<発明の効果>

以上のように、本発明の電子写真感光体によれ

ば、感光層が、熱処理してガラス転移温度を65℃以上にしたものであるか、あるいは粘度平均分子量が22500以下の低分子量のポリカーボネートを用いて形成されたものであり、クリーニング工程においてブレード方式を用いた場合でも、ブレードによってへこみ等が生じ難いものとなり、画像不良が生じる虞はない。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はブレードの電子写真感光体に対する当接方法を示す断面図である。

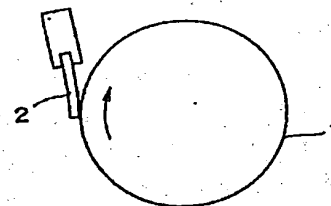
1…電子写真感光体。

特許出願人 三田工業株式会社
代理人 弁理士 亀井弘勝
(ほか1名)



1…電子写真感光体

第1図



第2図

